

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120472

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 4 B 35/80

識別記号

F I

C 0 4 B 35/80

L

C

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-279179

(22) 出願日 平成8年(1996)10月22日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 渋谷 昌樹

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 塩路 泰広

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

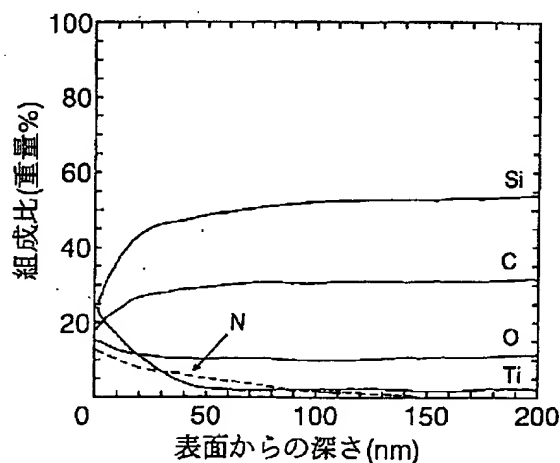
興産株式会社宇部研究所内

(54) 【発明の名称】 無機繊維強化セラミックス複合材料

(57) 【要約】

【課題】 表面に界面制御層を有する炭化ケイ素系無機繊維で強化されたセラミックス複合材料を提供する。

【解決手段】 内層部及び表層部からなる、チタン及び酸素を含有する炭化ケイ素系繊維であり、表層部に窒素が含有されており、かつチタン及び窒素の割合が表面に向けて連続的に増大している無機繊維で強化されたセラミックス複合材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】無機繊維を強化材とし、セラミックスをマトリックスとする無機繊維強化セラミックス複合材料において、無機繊維が、ケイ素、炭素、チタン、及び酸素からなる内層部と、ケイ素、炭素、チタン、窒素、及び酸素からなる表層部とから構成され、表面から500nm以下の領域内に形成される表層部において、窒素の割合が繊維表面に向かって連続的に増大する傾斜した組成分布を有することを特徴とする無機繊維強化セラミックス複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、力学的特性、靱性及び耐熱性に優れた、無機繊維強化セラミックス複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】特公平2-39468号公報には、ケイ素、チタン又はジルコニウム、炭素、場合により酸素からなる炭化ケイ素系無機繊維で強化されたセラミックス複合材料が開示されている。特開平5-148045号公報には、上記の炭化ケイ素系無機繊維の表層部において炭素の割合が繊維表面に向けて連続的に増大した傾斜分布を有する無機繊維、即ち、マトリックスとの結合力を適性に制御するための界面制御相を有する無機繊維で強化されたセラミックス複合材料が開示されている。特公平5-69789号公報には、表面に炭素又は窒化ホウ素からなる界面制御相が形成された炭化ケイ素系無機繊維と、窒化ケイ素又はβ-サイアロンとからなるセラミックス複合材料が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特公平2-39468号公報に記載の無機繊維は表面に界面制御相を有していないので、セラミックスとの複合材料を形成するに先立って、例えば、特開平5-148045号公報又は特公平5-69789号公報に記載されているような方法によって、界面制御相を設ける必要がある。

【0004】特開平5-148045号公報あるいは特公平5-69789号公報に記載されている、無機繊維はその表面に界面制御相を有しているので、工業的に多用されているが、この無機繊維で強化されたセラミックス複合材料は、解決すべき問題を包含している。例えば、表面に炭素からなる界面制御相を有する炭化ケイ素系無機繊維で強化されたセラミックス複合材料は、高温の大気中で使用される際に、複合材料中を透過する酸素によって無機繊維表面の炭素が酸化劣化を起し、その酸化劣化部分が欠陥となって、複合材料の力学的特性が急激に低下するようになる。

【0005】また、表面に窒化ホウ素からなる界面制御相を有する炭化ケイ素系無機繊維で強化されたセラミックス複合材料は、複合材料中を透過する大気中の水分に

よって界面制御相を構成する窒化ホウ素が加水分解を受け、加水分解部分が欠陥となって、複合材料の強度などが急激に低下するようになる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、上述した課題を解決した、無機繊維強化セラミックス複合材料を提供することになる。本発明の上記目的は、ケイ素、炭素、チタン、及び酸素からなる内層部と、ケイ素、炭素、チタン、窒素、及び酸素からなる表層部とから構成され、表面から500nm以下の領域内に形成される表層部において、窒素の割合が繊維表面に向かって連続的に増大する傾斜した組成分布を有する炭化ケイ素系無機繊維を強化材として、セラミックスをマトリックスとする無機繊維強化セラミックス複合材料によって達成される。

【0007】本発明における無機繊維は内層部と表層部とから構成されており、繊維径は通常5~20μmである。表層部は繊維表面から繊維軸中心に向かって500nm以下の領域に形成されている。表層部が上記範囲より深い領域に形成されると、内層部の割合が相対的に低減する結果、無機繊維の機械的特性が低下するようになる。

【0008】内層部の構成元素の割合は、通常、ケイ素；40~60重量%、炭素；20~40重量%、チタン；0.1~10重量%、及び酸素；2~30重量%である。他方、表層部の構成元素の割合は、通常、ケイ素；30~60重量%、炭素；15~35重量%、チタン；2~30重量%、窒素；5~20重量%、及び酸素；2~30重量%である。

【0009】本発明における無機繊維の表層部においては、例えば図1に示されるように、窒素の割合が連続的に増大している。同様に、チタンの割合も連続的に増大する傾向を示し、表層部において、例えば窒化チタンが形成されていることを示唆している。図1は後述する参考例で得られた無機繊維の繊維表面からの深さ(nm)と構成元素の割合(重量%)との関係を示しており、窒素及びチタンの割合が繊維表面から約200nmの地点から繊維表面に向けて漸増していることが理解される。この表層部が界面制御層として作用し、無機繊維に、各種マトリックス、特にセラミックマトリックスとの適性な結合力を付与する。

【0010】本発明における無機繊維は、表層部にチタンの窒化物からなる界面制御層が形成されているために、高温の空気中での耐熱性に優れている。また、上記の表層部は傾斜組成となっているために、熱膨張係数の差異による剥離が生じることがなく、この無機繊維から得られるセラミックス複合材料は、耐ヒートサイクル性において優れている。

【0011】つぎに、本発明における炭化ケイ素系無機繊維は、例えば、以下の製法によって製造することがで

きる。上記の炭化ケイ素系無機繊維の前駆繊維である、ケイ素、炭素、周期律表2～4族の金属原子、及び酸素からなる無機繊維は、例えば、特公昭60-1405号公報、同60-20485号公報に記載の方法に従って調製することができ、その製造方法の一例をつぎに示す。

【0012】ポリシランとフェニル基含有ポリボロシロキサンとの反応によって得られるポリカルボシランにチタンのアルコキシド、アセチルアセトキシ化合物、カルボニル化合物、及びシクロペンタジエニル化合物から選

択される化合物の1種類以上を添加し、不活性ガス中で加熱反応させて金属含有有機ケイ素重合体を調製する。加熱温度は通常250～350℃、加熱時間は一般に1～10時間である。この金属含有有機ケイ素重合体を紡糸し、紡糸繊維を酸素含有雰囲気中での加熱、あるいは電子線又は γ 線の照射により不融化石、不融化石繊維を800～1400℃の範囲の温度に加熱して、前駆無機繊維を得る。このような前駆無機繊維の一例が、宇部興産株式会社製のチラノ繊維（登録商標）である。

【0013】この前駆無機繊維を、窒素含有化合物の雰囲気中で加熱処理することによって、本発明の無機繊維が調製される。窒素含有化合物の具体例としては、アンモニア、アミン化合物を挙げることができるが、工業的にはアンモニアを使用することが便利である。加熱処理温度は1000℃以上である。処理温度が1000℃より低いと、表層部が殆ど形成されない。処理温度の上限については特別の制限はないが、過度に高いと、得られる無機繊維の力学的特性が低下するようになるので、一般に上限は1600℃である。また、加熱処理温度は通常1～5時間である。

【0014】本発明における無機繊維の形状については特別の制限はなく、連続繊維又は連続繊維を切断したチョップ状短繊維であってもよく、連続繊維から編織された平織、朱子織、多軸織、三次元織、不織布であってもよく、さらに連続繊維を一方向に引き揃えたジート状物であってもよい。複合材料中の無機繊維の割合についても特別の制限はないが、一般には、30～70重量%である。

【0015】本発明におけるマトリックスであるセラミックスとしては、結晶質又は非晶質の酸化物セラミックス、結晶質又は非晶質の非酸化物セラミックス、ガラス、結晶化ガラス、これらの混合物、これらのセラミックスを粒子分散強化したセラミックス複合材料を例示することができる。

【0016】酸化物セラミックスの具体例としては、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、イットリウム、インジウム、ウラン、カルシウム、スカンジウム、タンタル、ニオブ、ネオジム、ランタン、ルテニウム、ロジウム、ベリリウム、チタン、錫、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、ジルコニウム、鉄のような元素の酸化物、こ

れら金属の複合酸化物が挙げられる。

【0017】非酸化物セラミックスの具体例としては、炭化物、窒化物、ホウ化物が挙げられる。炭化物の具体例としては、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ウラン、タングステン、タンタル、ハフニウム、ホウ素、鉄、マンガンのような元素の炭化物、これら元素の複合炭化物が挙げられる。窒化物の具体例としては、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム、モリブデンのような元素の窒化物、これら元素の複合窒化物、サイアロンが挙げられる。ホウ化物の具体例としては、チタン、イットリウム、ランタンのような元素のホウ化物、 CeCo_3B_2 、 CeCo_4B_4 、 ErRh_4B_4 のようなホウ化白金族ランタノイドが挙げられる。

【0018】ガラスの具体例としては、ケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラスのような非晶質ガラスが挙げられる。結晶化ガラスの具体例としては、主結晶相が β -スボージュメンである $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラス、主結晶相がコージェライトである $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス、主結晶相がバリウムオスミライトである $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス、主結晶相がムライト又はヘキサセリシアンである $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス、主結晶相がアノーサイトである $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスが挙げられる。これらの結晶化ガラスの結晶相にはクリストバライトが含まれる場合がある。本発明におけるセラミックスとして、上記の各種セラミックスの固溶体を挙げることができる。

【0019】セラミックスを粒子分散強化したセラミックス複合材料の具体例としては、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、チタン酸カリウム、ホウ酸マグネシウム、酸化亜鉛、ホウ化チタン及びムライトから選択される無機物質の球状粒子、多面体粒子、板状粒子、棒状粒子を0.1～60体積%均一分散したセラミックスが挙げられる。球状粒子多面体粒子の粒径は一般には0.1 μm ～1mm、板状粒子及び棒状粒子のアスペクト比は一般に1.5～1000である。

【0020】本発明の無機繊維強化セラミックス複合材料は、それ自体公知の方法に従って調製することができる。一つの方法は、無機繊維の織物又は不織物にセラミックス前駆重合体、例えば、ポリカルボシラン、ポリメタロカルボシラン、ポリシラザンの溶液を含浸させた後、溶媒を乾燥除去し、ついでこの前駆重合体の分解温度以上の温度に加熱して焼成セラミックス化する方法である。この前駆重合体の含浸、乾燥及び焼成は2回以上繰り返すことができる。別の方法は、無機繊維の織物又は不織物に、化学気相侵入法(CVI)により、セラミックスマトリックスを形成する方法である。

【0021】さらに別の方法は、無機繊維とセラミックス原料粉末とを配合した後に焼結する方法である。無機

繊維がチョップ状であるときは、チョップ状無機繊維とセラミックス原料粉末とを混合した混合物とすることができ、無機繊維が長繊維、織物、不織物又はシート状であるときは、これらの層とセラミックス原料粉末層とを交互に積層した積層物とすることができる。ついで、上記の混合物又は積層物を、所望の形状に成形した後、あるいは成形と同時に加熱焼結することによって、無機繊維強化セラミックス複合材料を得ることができる。

【0022】

【実施例】以下に実施例を示す。以下において、特別の言及がない限り、「部」及び「%」は、それぞれ、「重量部」及び「重量%」を示す。

【0023】参考例1

宇部興産株式会社製のチラノ繊維（登録商標）（平均フィラメント径 $11\mu\text{m}$ 、 1600 フィラメント/束、引張強度 330kg/mm^2 ）を、管状電気炉に挿入し、炉内をアンモニアガスで置換した。この後、炉内にアンモニアガスを流しながら 400°C /時間の昇温速度で 1400°C まで昇温し、同温度で3時間保持した後、電気炉を放冷して、得られた無機繊維を取り出した。

【0024】この無機繊維の表面から繊維軸方向の組成分布を、日本電子株式会社製の走査型オージェ電子分光装置JAMP-30を用いて分析した。分析結果を示す図1から分かるように、無機繊維は内層部と繊維表面から約 200nm の地点から形成される表層部とから構成されていた。内層部の組成は、ケイ素 54% 、炭素 32% 、チタン 2% 、及び酸素 12% であり、原料繊維の組成と同一であった。

【0025】この無機繊維の表層部においては、上記の繊維表面から約 200nm の地点から繊維表面に向けて窒素の割合が漸増し、また、同 50nm の地点からチタンの割合が漸増しており、他方、ケイ素及び炭素は割合が漸減していた。この無機繊維の引張強度は 315kg/mm^2 であった。

【0026】参考例2

ナトリウム 400g を含有する無水キシレン 20 リットルに、窒素ガス気流下にキシレンを加熱還流させながら、ジメチルジクロロシラン 1 リットルを滴下し、引き続き 10 時間加熱還流し沈澱物を生成させた。この沈澱物をろ過し、メタノール、ついで水で洗浄して、白色のポリジメチルシラン 420g を得た。これとは別に、ジフェニルジクロロシラン 750g 及びホウ酸 124g を窒素ガス雰囲気下に n -ブチルエーテル中、 $100\sim 120^\circ\text{C}$ で加熱し、生成した白色樹脂状物をさらに真空中 400°C で 1 時間加熱することによって、フェニル基含有ポリボロシロキサン 530g を得た。

【0027】上記のポリジメチルシラン 100 部に上記のフェニル基含有ポリボロシロキサン 10 部を添加し、窒素ガス雰囲気中、 350°C で熱縮合して、カルボシラン単位とシロキサン単位との比が $100:0.93$ であ

る有機ケイ素重合体部 72 部を得た。この有機ケイ素重合体 100 部のキシレン溶液にチタントetraブトキシド 10.5 部を加え、窒素ガス気流下に 320°C で橋架反応させるとによって、カルボシラン単位とチタノキサン単位との比が $10:1$ のポリチタノカルボシランを得た。

【0028】実施例1

参考例1で得られた無機繊維の三次元織物〔糸密度（束/ 25mm ）：X方向 15 、Y方向 15 、Z方向 12 〕を、参考例2で得られたポリチタノカルボシランの 50% キシレン溶液に浸漬後、真空容器内で 20torr に減圧し 15 分間保持することにより、三次元織物内にポリチタノカルボシランを含浸した。その後、空气中 60°C で 10 時間保持しキシレンを乾燥除去し、窒素気流中 1200°C で加熱焼成した。上記の含浸、乾燥及び焼成を8回繰り返すことにより、無機繊維強化セラミック複合材料を得た。得られた複合材料の室温引張強度は 50kg/mm^2 であり、空气中 1000°C 及び 1200°C での引張強度は、それぞれ、 50kg/mm^2 及び 37kg/mm^2 であった。

【0029】実施例2

平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の窒化ケイ素粉末に Y_2O_3 及び Al_2O_3 をそれぞれ 5% 添加し、さらにバインダーとしてポリビニルアルコールを 10% 添加した後、エタノールと蒸留水との混合溶媒中で 28 時間ボールミル混合して、マトリックス原料のスラリーを調製した。参考例1で得られた無機繊維の束を数本のテフロン製の円柱状ピンに連続的に押しつけた後に、空気を吹きつけて幅約 1.5cm に開織した。開織した無機繊維をドラムに巻き取り、無機繊維の一方方向シートを作成した。このシートを上記のマトリックス原料のスラリーに浸漬した後に充分乾燥してプリプレグシートを作成した。

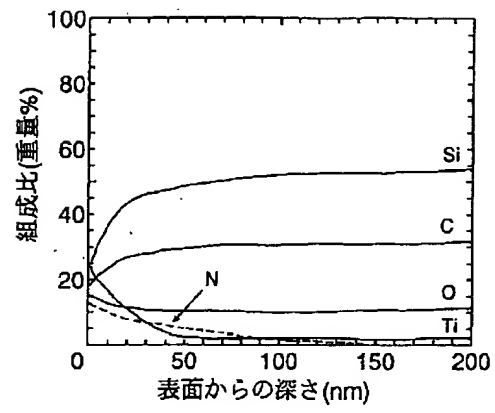
【0030】上記プリプレグシートを $5\text{cm}\times 5\text{cm}\times 5\text{cm}$ の正方形に切断した後、離型剤としてコロイダルカーボンを塗布した黒鉛ダイス中に積層し、アルゴン雰囲気中で 1000°C 、 300kg/cm^2 でホットプレスした。ホットプレス品に窒化ホウ素を塗布した後にタantal箔を巻きつけパイレックスガラス製のカプセルに真空封入し、 1700°C 、 1000kg/cm^2 で熱間静水圧プレスして、窒化ケイ素をマトリックスとする無機繊維強化セラミック複合材料を得た。

【0031】複合材料中の無機繊維の割合が 50 体積%であった。この複合材料の曲げ強度は室温で 60kg/mm^2 であり、 1400°C で 65kg/mm^2 であった。また、この複合材料を 1200°C の空气中で 100 時間保持した時の、曲げ強度は 58kg/mm^2 であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で得られた無機繊維の組成分析結果を示す図である。

【図1】



PAT-NO: JP410120472A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10120472 A
TITLE: INORGANIC FIBER-REINFORCED CERAMIC
COMPOSITE MATERIAL
PUBN-DATE: May 12, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
SHIBUYA, MASAKI
SHIOJI, YASUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP08279179
APPL-DATE: October 22, 1996

INT-CL (IPC): C04B035/80

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite material excellent in mechanical characteristics, toughness and heat resistance, having a composition distribution of a specific nitrogen ratio, comprising inorganic fibers consisting of a prescribed inner layer part and a surface layer part and a ceramic as a matrix.

SOLUTION: This inorganic fiber-reinforced ceramic composite material comprises silicon carbide-based inorganic fibers which are composed of an inner

layer part consisting of silicon, carbon, titanium and oxygen and a surface layer composed of silicon, carbon, titanium, nitrogen and oxygen in which the surface layer part formed in a zone $\leq 500\text{nm}$ from the surface has a composition distribution having an inclined nitrogen ratio continuously increasing toward the surface of the fibers and a ceramic as a matrix. The ratio of the constituent elements in the inner layer part is generally 40-60% of silicon, 20-40% of carbon, 0.1-10% of titanium, 2-30% of oxygen and that of the constituent elements in the surface layer part is generally 30-60% of silicon, 15-35% of carbon, 2-30% of titanium, 5-20% of nitrogen and 2-30% of oxygen.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO